乾電池亜鉛陰極に対するグルコン酸誘導体の防食効果

柴 崎 安 一* 柴 森 成 二*

Anticorrosive Effects of Gluconic Acid Derivatives on Zinc Anodes of Dry Cells

Yasuichi Shibasaki and Seiji Shibamori

It was found by measuring weight losses of zinc specimens immersed different periods of time in the very slightly acid electrolytes of the zinc-manganese dioxide dry cells that additions of small

amounts of ammonium gluconate or gluconamide into the electrolyte were quite effective on the prevention of corrosion of zinc.

1. 緒 言

極微酸性電解液を有する亜鉛二酸化マンガン乾電池の亜鉛陰極は電解液に自然溶解しないで、放電中均一に理論量だけ溶解するのが理想である。この理想に近づくために電解液組成を調節し、水銀塩を含有させることにより亜鉛面にアマルガムを生成させて水素過電圧を大きくし、表面の性質を均一にかなりの効果をあげているが、なお不十分で、種々の防食用添加剤が研究されている¹⁻⁵⁾。

亜鉛への吸着力の大きい有機防食剤を添加すれば、亜鉛の自然腐食をかなり防ぐことができるが、亜鉛面に吸着した防食剤が不導体であるから放電中の亜鉛の溶解を妨げ乾電池の内部抵抗が大きくなり放電性能が低下する。そこで防食力は不十分でも放電性能低下の少ない防食剤として水溶性防食剤が有望であろうと考え、グルコン酸アンモニウムおよびグルコン酸アミドを選び、亜鉛に対する防食力を検討する。

2. 供 試 試 料

2.1 亜鉛試片

乾電池用亜鉛板 (Zn 99.8%, Pb 0.1%, Cd 0.08%, Cu 0.001%, Fe 0.001%) から $1.2 \times 5.0 \times 0.03$ cm の小片を切り取り、JIS 200 ~ 400 番の粒度の紙やすりで表面を研磨し、還流下のパークレンで脱脂し、乾燥後直ちに腐食試験に用いた。

その亜鉛試片の見掛表面積は 12.4 cm^2 、重量は約 1 g である。

その亜鉛試片を研磨後に熱処理、表面層の溶解、その他の処理などをしなかったため、試片の表面層は腐食しやすい状態にあるわけであるが、そのまま実験に用いた。

2.2 グルコン酸アンモニウム

D-グルコン酸ソーダ水溶液と陽イオン交換樹脂とから D-グルコン酸水溶液を造り、これにアンモニアガスを吹込んで得られた D-グルコン酸アンモニウムを再結晶法 (60°C の水に飽和させ過し 1 ~ 3°C に冷却し結

晶を得る方法) で精製して用いた。

2.3 グルコン酸アミド

D-グルコン酸水溶液を減圧濃縮乾燥して D- δ -グルコノラクトンを造り、それをメタノールに溶解しアンモニアガスを吹込んで D-グルコン酸アミドの結晶を得た^{6,7)}。その融点は 143°C であったから既測定値^{8,9)}と一致している。

2.4 腐食試験液

実用乾電池電解液に近い表 1 の溶液を基準液とし、こ

表 1 腐食試験基準液

組 成	NH ₄ Cl	7.2 mol (385 g)
	ZnCl ₂	1.1 mol (150 g)
	ZnO	0.1 mol (8 g)
	H ₂ O	1.00 kg

室温で上記の各成分を混合したときは pH が 5.3 であったが 50 ~ 60°C に温めて ZnO を溶解し 15°C に冷却したとき 5.8 になった。比重 = 1.15, 上記の配合で 1.34 l である。

の液およびこれに HgCl₂ およびあるいはグルコン酸アンモニウム、グルコン酸アミドを添加した液を腐食試験液として用いた。

3. 腐 食 測 定 法

15 ± 1°C の定温のもとに、2 ϕ × 20 cm の試験管に 25 ml の腐食試験液および秤量した亜鉛試片を入れ軽く綿栓をして 1 ~ 30 日静置し、試片を取り出し、水洗し、50°C の 10% CrO₃ 水溶液に 30 秒間浸漬して表面の付着物を溶解し去り、水洗し、メタノール洗し、乾燥後秤量して腐食減量を求めた。

25 ml の腐食試験液中の NH₃ が全部 Zn(NH₃)₂⁺ となるための所要 Zn 溶解量は $(7.2/2 - 1.1) \text{ mol} \times 0.025/1.34$ すなわち約 3 g である。最大腐食減量が 0.04 g 以下であったので Zn 塩の結晶が生成することもなく、また試片が完全に液中に浸漬していたので、25 ml の液量は適当であった。

亜鉛試片を 50°C の 10% CrO₃ 水溶液に浸漬するための重量減は 0.2 mg/cm² 以下で無視できた。

一度測定した試片は CrO₃ により表面に耐食性被膜が

* 横浜国立大学工学部 (横浜市区南区大岡町)

できていることも考えられるので再び腐食試験には用いなかった。

試片の減量と腐食時間との関係は多数の実験を行なって求めた。

4. 腐食試験結果

腐食試験基準液およびこれに防食剤を加えた液を用いて測定し、亜鉛試片の単位面積当りの腐食減量と腐食時間との関係を求め図1を得た。

図1 各腐食試験液中における亜鉛の腐食減量と腐食時間との関係 (15±1°C)

HgCl₂ を添加した液では $\text{Zn} + \text{Hg}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Hg}$ により亜鉛試片上にアマルガムができ、そのための試片の重量増加は $(200.59 - 63.57) \times 0.006 \times (0.025/1.34) \text{ g}$ すなわち 15 mg (1.2 mg/cm²) である。

図1では重量増加が負で表わされているから、HgCl₂ 添加の液による腐食減量は曲線の示す値に 1.2 mg/cm² を加えた値である。

この腐食試験液と市販乾電池電解液とを比較すれば、HgCl₂ 濃度は大差がないが、亜鉛の単位面積当りおよび単位重量当りの液量したがって Hg 量は前者が後者の数倍である。亜鉛の腐食、強さの減少などに関する Hg の影響は亜鉛単位面積当りあるいは単位重量当りの Hg 量に関係するものと考えられる。ゆえにこの HgCl₂ 添加液による腐食試験結果は市販乾電池の場合にそのまま当

てはまらないであろう。しかしグルコン酸アンモニウム、グルコン酸アミドなどの亜鉛防食効果の試験結果については両者において同様な傾向が現われるものと考えてよからう。

図1から、一般に最初の1～2日の腐食減量が大きいが、これは試片の表面が細かい粗面である、表面の薄層に加工残留ひずみがある、グルコン酸アンモニウム、グルコン酸アミドなどによる防食力が最大になるのに若干の時間がかかる、その他の理由によるものと考えられる。

腐食試験基準液およびこれに 0.006 molal の HgCl₂ を加えた液では亜鉛試片の腐食速度が初め大きく、経時的に小さくなって行くが、20～30日においてもなお腐食が進んで行く。

基準液に 0.001～0.004 molal のグルコン酸アンモニウムあるいは 0.001～0.007 molal のグルコン酸アミドを加えた溶液では亜鉛試片の腐食が初期の1～4日は基準液と同程度に進行したが、5日以後は著しく減退し、10日以後はほとんど進行しなくなった。

基準液に 0.006 molal の HgCl₂ と 0.013 molal のグルコン酸アンモニウムとを添加した溶液では亜鉛試片の腐食が初期の19日間は進行したが、20～30日の間にはほとんど進行しなかった。

基準液に 0.006 molal の HgCl₂ と 0.13 molal のグルコン酸アンモニウムとを添加した溶液では亜鉛試片の腐食が初期の1～4日間はわずかに進行したが、5日以後はほとんど進行しなかった。

各溶液による亜鉛試片の腐食を比較すれば、基準液に 0.006 molal (1.6 g/kg H₂O) の HgCl₂ と 0.13 molal (28 g/kg H₂O) のグルコン酸アンモニウムを加えた液が最も少なく、基準液に 0.001～0.004 molal (0.2～0.9 g/kg H₂O) のグルコン酸アンモニウムまたは 0.001～0.007 molal (0.2～1.4 g/kg H₂O) のグルコン酸アミドを加えた液は基準液あるいはこれに 0.006 molal の HgCl₂ を加えた液より少ない。

現在実用されている亜鉛二酸化マンガン乾電池の極微酸性電解液は基準液に 0.006 molal の HgCl₂ を加えたものに近い組成の液にデンプンが加えられ糊化されたものである。デンプンの添加および糊化により亜鉛陰極の腐食がかなり防がれている³⁾が、HgCl₂ を含有するから亜鉛陰極に水銀が析出しアマルガムとなるので、陰極の強さが劣化する欠点がある。ゆえに、HgCl₂ を添加しないでグルコン酸アンモニウムおよびあるいはグルコン酸アミドを添加した亜鉛陰極の腐食が少なく、上記の欠点のない電解液を電池に利用する研究が望まれる。

5. 結 言

亜鉛二酸化マンガン乾電池の極微酸性電解液に近い組

成でデンプンを含有しない液(表1の液)に亜鉛の防食剤として, (a) 0.006 molal の HgCl_2 と 0.13 molal のグルコン酸アンモニウム, (b) 0.0013~0.007 molal のグルコン酸アミド, (c) 0.0013~0.004 molal のグルコン酸アンモニウム, (d) 0.006 molal の HgCl_2 などを添加して亜鉛の腐食を測定し, 次の結果を得た。

- (1) (a), (b), (c) の防食効果は顕著である。
- (2) 防食効果の大<small>小の順は次のとおりである。
(a)>(b)>(c)>(d)

感 謝

ご後援を頂いた日立マクセル株式会社および同社取締役工学博士鎌居利惣氏に深甚な謝意を表する。

(昭和39年3月30日受理)

文 献

- 1) C. K. Morehouse, W. J. Hamer & G. W. Vinal: *J. Research NBS*, **40**, 151 (1948)
- 2) E. M. Klopp, J. Rischel & K. S. Willson; *Proc. 11th Ann. Bat. Res. Dev. Conf.* p. 32 (1957)
- 3) 高橋稔彦: 電化, **26**, 597 (1958)
- 4) H. M. Zimmerman & R. A. Powers: U. S. Pat. 2,900,434 (1959)
- 5) 平井竹次, 福田雅太郎: 電化, **30**, 118 (1962)
- 6) C. S. Hudson & S. Komatsu: *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1141 (1919)
- 7) J. K. N. Jones: *Can. J. Chem.*, **34**, 310 (1956)
- 8) I. M. Heibon: Dictionary of Organic Compounds, Vol. 2, 114 (1936)
- 9) F. Richter: Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 1. Erg., p. 189 (1929), Julius Springer, Berlin.

NACE 腐食用語集 (1)

Aeration Cell

See Differential Aeration Cell

Aggressive Carbon Dioxide

Free carbon dioxide in excess of the amount necessary to prevent precipitation of calcium as calcium carbonate.

Anaerobic

Free of uncombined oxygen.

Anion

A negatively charge ion or radical which migrates toward the anode under the influence of a potential gradient.

Anode

The electrode of an electrolytic cell at which a net oxidation reaction occurs. In corrosion processes, the anode is the electrode that has the greater tendency to go into solution.

Anode Corrosion Efficiency

The ratio of the actual corrosion of an anode to the theoretical corrosion calculated from the quantity of electricity which has passed.

Anodic Polarization

That portion of the polarization of a cell which occurs at the anode.

Anolyte

The electrolyte of an electrolyte cell adjacent to the anode.

Austenitic

The face-centered cubic crystal structure of ferrous metals.

Cathode

The electrode of an electrolytic cell at which a net reduction reaction occurs. In corrosion processes, the cathode is usually the area that is not attacked.

Cathodic Corrosion

An increase in corrosion of a metal by making it cathodic.

Cathodic Polarization

That portion of the polarization of a cell which occurs at the cathode.

Cathodic Protection

Reduction or prevention of corrosion of a metal surface by making it cathodic, for example, by the use of sacrificial anodes or impressed currents.

Catholyte

The electrolyte of an electrolytic cell adjacent to the cathode.

Cation

A positively charged ion or radical which migrates toward the cathode under the influence of a potential gradient.

Caustic Embrittlement

Embrittlement of a metal resulting from contact with an alkaline solution.

Corrosion, **20**, No. 8, 267 t~68 t (1964) Aug.